Ueber

einige Hydrazide

der

Ortho-Sulfobenzoësäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Otto Brandt

aus Dessau.

DESSAU

Hofbuchdruckerei Weniger & Co.

1901.

Ueber

einige Hydrazide

der

Ortho-Sulfobenzoësäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Otto Brandt

aus Dessau.

DESSAU

Hofbuchdruckerei Weniger & Co.

1901.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in tiefer Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549210_0067

Einleitung.

In den letzten Jahren, besonders seit der Entdeckung des einfachen Hydrazins, ist eine grosse Zahl von Untersuchungen über Acidylhydrazine veröffentlicht worden. Diese Körper wurden im Allgemeinen aus den Amiden, Chloriden, Aziden, Estern und Anhydriden der betreffenden Säuren dargestellt. Eine grosse Zahl von Hydraziden ein- und zweibasischer Säuren ist so gewonnen worden.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis versuchte ich mehrere Hydrazide und substituirte Hydrazide der Orthosulfobenzoësäure darzustellen.

Sulfobenzoësäure wurde zuerst von Limpricht und Uslar[1] im Jahre 1857 erhalten, indem sie Benzoësäure mit Schwefeltrioxyd behandelten. Im Jahre 1864 erhielt Engelhardt[2] Sulfobenzoësäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoësäure. Darauf untersuchten im Jahre 1870 Hübner und Upmann[3] die Sulfobenzoësäure und ihr Chlorid näher, welches letztere sie als ein Oel beschrieben, das nur schwer durch Kochen mit Wasser zersetzt werden kann. In demselben Jahre erhielt Victor Meyer[4] durch Zusammenschmelzen von sulfobenzoësaurem Natrium mit Natriumformiat die Isophtalsäure (= Metaphtalsäure) und zeigte hierdurch, dass die bis zu

[1] Ann. Chem. 102, 239.
[2] Zeit. Chem. 1864, 47.
[3] ibid. 1870, 291.
[4] ibid. 1870, 496.

dieser Zeit bekannte Sulfobenzoësäure nur die meta- und nicht die para- oder ortho-Verbindung war.

Diese letzteren wurden zuerst im Jahre 1871 von Remsen[1] dargestellt, indem er ein Gemisch von para- und ortho-Toluolsulfonsäureamid mit Chromsäure oxydierte. Er erhielt para-Sulfobenzoësäure, welche er kurz darauf näher beschrieb[2], und aus den Mutterlaugen dieser Säure eine isomere Säure, allerdings in sehr geringen Mengen, die ortho-Sulfobenzoësäure. Dies ist die erste Erwähnung der Säure in der Litteratur. Wegen seines Rufes von Tübingen nach Baltimore beendete Remsen erst im Jahre 1879 in Gemeinschaft mit Fahlberg seine Untersuchungen über diese Säure und erhielt ortho-Benzoësäuresulfinid sowie ortho-Sulfobenzoësäure, indem er Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel benutzte.[3] Die meta- und para-Sulfobenzoësäure wurde von Wiesinger[4] dargestellt, indem er meta- bezw. para-Diazoamidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von Schwefeldioxyd behandelte; die Orthosulfobenzoësäure durch Benutzung von Diazo-o-amidobenzoësäure[5]).

Um das reine Hydrazid zu erhalten, liess ich Hydrazinhydrat auf den Chloraethylester der ortho-Sulfobenzoësäure einwirken, während bei der Darstellung des Phenylhydrazids und substituirter Phenylhydrazide das Dichlorid der ortho-Sulfobenzoësäure benutzt wurde.

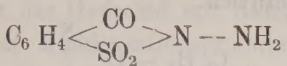
Bringt man Hydrazinhydrat mit ortho-Sulfobenzoësäure-chloraethylester zusammen, so entsteht, analog der Bildung des Saccharin aus wässrigem Ammoniak und dem genannten Aether o Sulfobenzoylhydrazid, nach der Gleichung

$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,.\,O\,.\,C_2H_5\,(1) \\ SO_2\,.\,Cl\,(2) \end{matrix} + 2\,NH_2\,.\,NH_2 =$$

$$= 2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > N - NH_2 + N_2\,.\,H_4\,.\,2\,HCl + 2\,C_2H_5\,.\,OH$$

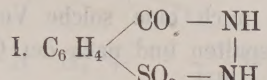
[1] ibid. 1871, 297.
[2] Ann. Chem. 178, 275.
[3] Ber. 12, 473.
[4] ibid. 10, 1715.
[5] ibid. 12, 1349.

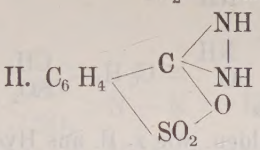
indem zwei Moleküle des Hydrazinhydrats auf zwei Moleküle des Chloresters der ortho-Sulfobenzoësäure aufeinander reagieren. Dem Hydrazid kommt aus nachstehenden Gründen sehr wahrscheinlich die Formel

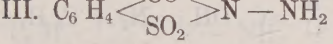


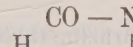
zu.

Die Konstitution der Verbindung kann a priori in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:

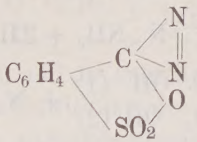






Ein Körper von der Konstitutionsformel I. müsste analog dem Phtalylhydrazid  sehr beständig sein und beim Erhitzen mit Säuren kein Hydrazin abgespalten, ferner mit Benzaldehyd in wässriger Lösung keine Kondensationsprodukte geben. Beides ist aber bei dem dargestellten ortho-Sulfobenzoylhydrazid der Fall.

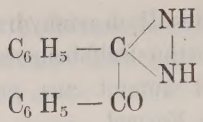
Im Sinne der zweiten Konstitutionsformel befinden sich die Hydrazinreste nur an einem Kohlenstoffatom gebunden. Eine solche Hydrazinverbindung musste bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd einen Diazokörper von der Konstitution:



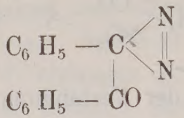
geben, ebenso wie z. B. Benzoylphenylhydrazinmethylen:

---

[1] Foersterling. Dissertation, Kiel 1894.

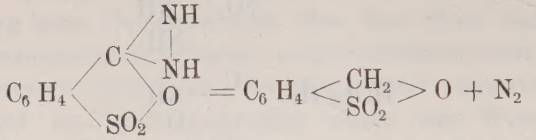


Benzoylphenylazomethylen:

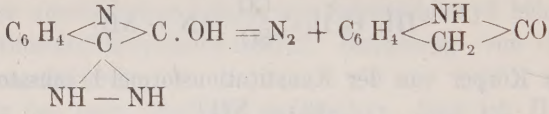


liefert.[1]

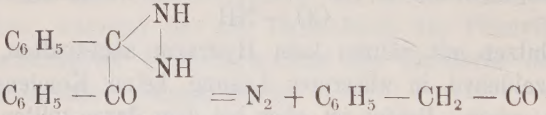
Ferner müsste auch eine solche Verbindung beim Erhitzen Stickstoff abspalten und nach der Gleichung



sich »Sulfobenzid« bilden, wie z. B. aus Hydraziisatin Oxindol[2];



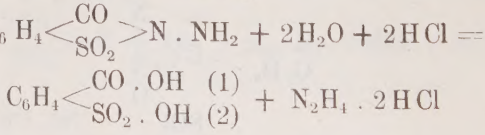
oder aus Benzoylphenylhydrazimethylen Desoxybezoin[3] entsteht:



Somit bleibt für das ortho-Solfobenzoylhydrazid nur die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH_2$. übrig.

Folgende Thatsachen bestätigen diese Konstitutionsformel:

Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Salpetersäure wird das Hydrazid nach der Gleichung:



[1] Journ. pr. Ch. 44, 171.
[2] Journ. pr. Ch. 44, 187.
[3] Journ. pr. Ch. 44, 171.

gespalten in o-Sulfobenzoësäure und salzsaures Hydrazin, wobei sich wohl zuerst interimistisch das Anhydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>O$ bilden wird, das sich sofort mit Wasser in die Säure umsetzt.

Ferner vermag das Hydrazid mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte zu bilden, z. B. mit Benzaldehyd das o-Sulfobenzoylbenzalazin nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>N - N\,H_2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{H}\!\!>C - C_6H_5 = H_2O_4 +$$

$$+ C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{SO_2}>N - N = HC\,.\,C_6H_5,$$

ein Verhalten, das dem des Maleïnsäurehydrazid

$$C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}> N - NH_2$$

völlig gleicht [1].

Dieses Hydrazid wurde, wie bereits oben gesagt, erhalten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Chlorester der o-Sulfobenzoësäure: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\,.\,OC_2H_5}{SO_2\,.\,Cl}$ -

Der Ester selbst wurde durch Einwirkung von einem Molekül Phosphorpentachlorid auf ein Molekül des Ammoniumsalzes des o-Sulfobenzoësäureäthylesters dargestellt nach der Gleichung:

$$CH_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\,.\,O\,.\,C_2H_5}{SO_2\,.\,O\,.\,NH_4} + PCl_5 =$$

$$= C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\,.\,O\,.\,C_2H_5}{SO_2\,.\,Cl} + POCl_3 + NH_4Cl.$$

Das Phenylhydrazid und die substituierten Phenylhydrazide wurden erhalten durch Einwirkung der betreffenden Hydrazine auf das Dichlorid der o-Sulfobenzoësäure. Dieses Dichlorid gewann ich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf

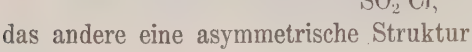
[1] Foersterling, Inaug.-Diss. Kiel 1894.

auf das Kaliumsalz der Säure in der von Dohme[1] angegebenen Weise.

Hierbei entsteht ein Gemenge von zwei verschiedenen, isomeren Chloriden, von denen das eine eine symmetrische Struktur, entsprechend der Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO\,Cl \\ SO_2\,Cl, \end{cases}$$

das andere eine asymmetrische Struktur:



$$C_6H_4 \begin{cases} C\,.\,Cl_2 \\ SO_2 \end{cases} > O$$

besitzt.

Es ist zuerst Remsen gelungen, durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisation des Rohchlorides aus Petroläther oder Chloroform bei starker Kälte das Chloridgemenge allmählich in zwei verschiedene Krystallformen aufzulösen, die durch Auslese und Umkrystallisieren gereinigt werden konnten. Er erhielt so das symmetrische Chlorid in reiner Form. Später[2] gelang es ihm, die beiden Chloride zu trennen, indem er ihr Verhalten gegen Ammoniak benutzte. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak geht die unsymmetrische Form — von List und Stein[3] die »labile« genannt, weil dieses Chlorid mit mehreren Agentien ausserordentlich lebhaft reagiert, denen gegenüber das »stabile«, das symmetrische, eine gewisse Reaktionsträgheit zeigt — sofort in o-cyanbenzolsulfosaures Ammonium über, die symmetrische Form dagegen wird langsam in Benzoësäuresulfinidammonium übergeführt. Hierdurch wurde nur das stabile Chlorid in vollständiger Reinheit erhalten, während das auf diese Weise dargestellte labile Chlorid stets Beimengungen vom stabilen Chlorid enthielt.

Zur Gewinnung der reinen labilen Form führte List und Stein[4] das verschiedene Verhalten beider Chloride bei höherer Temperatur unter vermindertem Druck. Beide Chloride zerfallen, bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, glatt in o-Chlor-

---

[1] Dohme, Inaug.-Dissertation, Baltimore 1889.
[2] Americ. chem. Journ. 18, 790.
[3] Ber. d. chem. Ges. 31, 1652.
[4] Ber. d. chem. Ges. 31, 1653.

benzoylchlorid und schweflige Säure. Bei der Destillation im Vakuum erleidet das stabile Chlorid dieselbe Zersetzung, während die labile Form unzersetzt destilliert, und zwar ging nach einem Versuch des Verfassers bei einem Druck von 15 mm und bei einer Temperatur von 169 ° C ein schwach gelb gefärbtes Oel über, das, übereinstimmend mit der Angabe von List, aus labilem Chlorid und o-Chlorbenzoylchlorid bestand. Beim Abkühlen des Destillates schied sich das labile Chlorid in tafelartigen Krystallen ab. Es wurde durch Absaugen von dem Chlorbenzoylchlorid getrennt. Aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt bei 40 ° C.

Ferner erhält man noch die asymmetrische Form des Chlorides, wenn man neutrales o-sulfobenzoësaures Kalium und Phosphoroxychlorid im Rohr mehrere Stunden auf 130 ° C erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Eiswasser behandelt und das ausgefallene Chlorid aus Petroläther umkrystallisiert. Auch hier zeigte es den Schmelzpunkt bei 40 °-C. Daneben entsteht, wie Verfasser bei diesem Versuch gefunden hat, ein Monochlorid, das sich aus Aether, in dem es schwerer löslich ist, als das Dichlorid, abscheidet. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_7 H_4 SO_5 K_2 + PO Cl_3 =$$
$$= C_7 H_4 SO_3 Cl_2 + KCl + K PO_3$$

Da das von Remsen dargestellte unsymmetrische Chlorid bei 21 ° — 22 ° C. schmilzt, so ist wohl anzunehmen, dass das von ihm dargestellte Dichlorid nicht völlig rein war, und dass durch die Anwesenheit von stabilem Chlorid der Schmelzpunkt gedrückt wurde.

Wie List und Stein[1] gezeigt haben, besitzen beide Chloride die Eigenschaft, in zweifachem Sinne zu reagieren, bald im Sinne der symmetrischen Struktur: $C_6 H_4 \begin{matrix} CO\ Cl, \\ SO_2\ Cl, \end{matrix}$ bald im Sinne der unsymmetrischen: $C_6 H_4 \begin{matrix} C \cdot Cl_2 \\ SO_2 \end{matrix} > O$.

Aehnliche merkwürdige Fälle von Tautomerie sind auch für die Chloride anderer zweibasischer Säuren festgestellt worden,

[1] Ber. d. chem. Ges. 31, 1648.

wie für die der Bernsteinsäure und der Phtalsäure[1]. Während jedoch bei diesen Säuren nur eine Chloridform existenzfähig ist, die im tautomeren Sinne reagiert, sind bei der o-Sulfobenzoësäure beide desmotrope Formen vorhanden. Da jedoch jedes Chlorid tautomer, d. h. bald im Sinne der symmetrischen, bald im Sinne der unsymmetrischen Formel reagiert, ist es nicht möglich, die Konstitution jeden Chlorides mit Hilfe der chemischen Umsetzungen sicher zu stellen.

Wegen dieser Thatsachen und wegen des bereits oben erwähnten Verhaltens der beiden Chloride betreffs ihrer Reaktionsfähigkeit gegen andere Reagentien, ist es wohl auch besser, wie List vorgeschlagen, die Bezeichnung symmetrisches und unsymmetrisches Chlorid fallen zu lassen und an Stelle dessen das bei 79 ° C schmelzende Chlorid als »stabiles«, das bei 40 ° C schmelzende als »labiles« zu bezeichnen.

Da also jedes Chlorid in zwiefachem Sinne reagiert, das stabile sowohl als symmetrisches wie unsymmetrisches, und das labile sowohl als unsymmetrisches wie symmetrisches, so wurde bei den vorzunehmenden Reaktionen eine Trennung des Rohchlorides in die beiden Formen nicht vorgenommen, sondern das durch Chlorierung der o-Sulfobenzoësäure erhaltene Dichloridgemenge zur Reaktion benutzt.

Neben diesen beiden Dichloriden erhält man aus der ätherischen Lösung des Rohdichlorides ein Monochlorid, das sich, da es im Aether schwerer löslich ist, als das Dichlorid, vor diesem in schönen glänzenden Blättchen ausschied, allerdings nur in geringeren Mengen. Es zeigte den Schmelzpunkt bei 230 ° C und mag wohl durch teilweises Zersetzen des Dichlorides durch den Wassergehalt der Luft entstanden sein nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\ .\ Cl\\SO_2\ .\ Cl\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}CO\,OH\\SO_2\,Cl\end{matrix} + HCl,$$

zumal sich das Dichlorid schon bei 20 ° C mit Wasser in o-Sulfobenzoësäure und Salzsäure umsetzt.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dichlorid

[1] Ber. d. chem. Ges. 21, Ref. 610, 24, Ref. 319.

der o-Sulfobenzoësäure sind zwei Hydrazide erhalten worden, welche den Formeln:

$$C_6H_4(CO)(SO_2)(N.NHC_6H_5) \text{ und}$$
$$C_6H_4(CO)(SO_2)(NH.NHC_6H_5)_2$$

entsprechen. Leider ist es nicht gelungen, für die Darstellung des Letzteren, des Dihydrazides, ein exaktes Verfahren zu ermitteln. Es ist vielmehr mehrere Male bei der Darstellung obigen Monohydrazides an Stelle dieses Hydrazides erhalten worden, und es ist auch nicht gelungen, aus dem Monohydrazid das Dihydrazid herzustellen. Dagegen erhält man das Monohydrazid aus dem Dihydrazid durch Kochen mit Salzsäure ebenso, wie man beim Kochen mit verdünnter Salzsäure aus Phtalyldiphenylhydrazid das Phtalylmonophenylhydrazid erhält nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CO)(SO_2)(NHNH.C_6H_5)_2 + HCl =$$
$$= C_6H_4(CO)(SO_2)(NNHC_6H_5) + C_6H_5.NH.NH_2.HCl.$$

Schon hier mag erwähnt werden, dass bei der Darstellung des Phenylhydrazides nur dann das Dihydrazid erhalten wurde, wenn man, um das bei der Reaktion entstandene salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen, heisses Wasser an Stelle von kaltem anwandte. Doch nur zwei Mal wurde auf diese Weise das Dihydrazid erhalten, trotzdem viele Versuche unter Anwendung von heissem Wasser und auch vier Molekülen Phenylhydrazin angestellt wurden. Es ist wohl mit Recht anzunehmen, dass das Dichloridgemenge hier im Sinne der asymmetrtschen Formel: $C_6H_4<\begin{matrix}C.Cl_2\\SO_2\end{matrix}>O$ reagierte, also die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\SO_2\end{matrix}>O + 4NH_2.NH.C_6H_5 =$$
$$= 2C_6H_5.NH.NH_2.HCl + C_6H_4<\begin{matrix}C=(NH.NH.C_6H_5)_2\\SO_2\end{matrix}>O.$$

Man könnte auch diesem Dihydrazid die symmetrische Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH-NH.C_6H_5\\SO_2-NH-NH.C_6H_5\end{matrix}$$

zuschreiben. Ein solches symmetrische Dihydrazid hätte aber entstehen müssen bei der Einwirkung von vier Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Dichlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{<}{CO\,.\,Cl}{SO_2\,Cl} + 4NH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5 =$$

$$2\,NH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5\,.\,HCl + C_6H_4\begin{<}{CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5}{SO_2\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_6},$$

ebenso, wie bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid das Phtalylhydrazid entsteht:

$$C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\begin{>}{O} + 2\,NH_2\,.\,NH\,C_6H_5 = H_2O +$$

$$+ C_6H_4\begin{<}{CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5}{CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5}$$

Dies ist aber nach mehreren von mir angestellten Versuchen nicht der Fall, denn es wurde bei allen Versuchen stets das bereits oben erwähnte Monohydrazid erhalten, und es scheint von der o-Sulfobenzoësäure nur das eine, das Monohydrazid, von dem oben erwähnten unsymmetrischen Dihydrazid abgesehen, zu existieren, gleichwie von der Bernsteinsäure nur das Succinylphenylhydrazid:

$$\left.\begin{matrix}CH_2 - CO\\ |\\ CH_2 - CO\end{matrix}\right\rangle N - NH_2\,.\,C_6H_5, \text{ und}$$

von der Maleïnsäure nur das Maleïnphenylhydrazid.

$C_2H_2\begin{<}{CO}{CO}\begin{>}{N\,.\,NH\,.\,C_6H_5}$ dargestellt werden konnten und nicht die resp. Dihydrazide[1].

Es war nun aber noch zu erwarten, dass man noch ein anderes Hydrazid darstellen konnte, entsprechend der Formel:

$$C_6H_4\begin{<}{CO - NH}{SO_2 - N - C_6H_5}.$$

Zu diesem Zwecke wurde das Dichlorid der Sulfobenzoësäure in Chloroform gelöst und mit der berechneten

[1] Hötte, chem. Central-Blatt 1887, 531.

Menge salzsaurem Phenylhydrazin mehrere Tage auf dem Wasserbade lebhaft erhitzt, um nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\SO_2\,.\,Cl\end{cases} + \begin{matrix}NH_2\,.\,HCl\\|\\NH-C_6H_5\end{matrix} = 3\,HCl$$

$$+\,C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\\quad\quad|\\SO_2-N-C_6H_5\end{cases}$$

das gewünschte Hydrazid zn erhalten. Es ergab sich aber nur das bereits erwähnte Monohydrazid:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}>N-NH\,.\,C_6H_5.$$

Auch durch Einschmelzen derselben Ausgangsprodukte in ein Glasrohr und Erhitzen auf 150° ergab sich dasselbe Resultat.

Ein besseres Ergebnis liess sich erwarten von der Einwirkung von Natriumphenylhydrazin, das nach der Methode von A. Michaelis[1] dargestellt wurde, auf das Dichlorid. Die Reaktion sollte nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\SO_2\,.\,Cl\end{cases} + \begin{matrix}NH_2\\|\\N\,.\,Na-C_6H_5\end{matrix} = HCl + NaCl +$$

$$+\,C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\\quad\quad|\\SO_2-N-C_6H_5\end{cases}$$

vor sich gehen, doch entstand auch hier an Stelle des gewünschten unsymmetrischen Monohydrazides dasselbe symmetrische Monohydrazid der Sulfobenzoësäure.

Analog dem Phenylhydrazin verhielten sich auch die substituirten Phenylhydrazine: das Benzylphenylhydrazin und das Diphenylhydrazin. Sie ergaben nur die Produkte:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}>N-N(C_7H_7)\,.\,C_6H_5 \text{ resp.}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}>N-N(C_6H_5)_2.$$

Das zur Reaktion benutzte α-Benzylphenylhydrazin wurde nach der Methode von G. Minunni[2] dargestellt durch direkte

[1] Anal. 252, 267.

[2] Ber. d. chem. Ges. 1893, Bd. 4 R. 55.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylhydrazin, während das Diphenylhydrazin dargestellt wurde durch Ueberführung von Diphenylamin in Nitrosodiphenylamin und Reduktion desselben zu Diphenylhydrazin[1].

Von dem Monohydrazid der o-Sulfobenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH\,.\,C_6H_5$$

wurden noch einige Derivate dargestellt: Durch Erwärmen von Essigsäureanhydrid mit dem Phenylhydrazid die entsprechende Acetylverbindung: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N(C_2H_3O)\,.\,C_6H_5$; nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion durch Erhitzen von Phenylhydrazid der o.-Sulfobenzoësäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge am Rückflusskühler die Benzoylverbindung. Ferner wurde noch die entsprechende Pikrylverbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N(C_6H_2[NO_2]_3)\,.\,C_6H_5$ durch Erwärmen von 1 Molekül Phenylhydrazid der ortho-Sulfobenzoësäure mit 1 Molekül Pikrylchlorid und Alkohol auf dem Wasserbade erhalten.

Aethylphenylhydrazin, das nach der Methode von Michaelis und Philipps aus Natriumphenylhydrazin und Bromaethyl dargestellt wurde, ergab mit dem Dichlorid der ortho-Sulfobenzoësäure bei nur schwacher Reaktion ein hell gelbrot gefärbtes Oel. Es ist nicht gelungen, dieses Reaktionsprodukt in reiner Form als Flüssigkeit oder als krystallinischen Körper zu erhalten, da es aus allen seinen Lösungsmitteln nach deren Verdunsten stets als Oel zurückblieb. Auch durch Ausfällen aus seiner Lösung durch solche Mitttel, in denen das Produkt unlöslich ist, konnte es nicht in reiner Form erhalten werden. Da auch bei der Destillation unter vermindertem Druck die erhaltenen geringen Mengen des Produktes sich zersetzten, so musste auf eine Isolierung resp. Reinigung des jedenfalls entstandenen Aethylphenylhydrazides der ortho-Sulfobenzoësäure verzichtet werden.

[1] Anal. 190, 174.

Experimenteller Teil.

Darstellung von o-Sulfobenzoësäureaethylesterchlorid.

1 Mol.-Gew. des Ammoniumsalzes des ortho-Sulfobenzoësäuremonoaethylesters: $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.O.C_2H_5\ (1) \\ SO_2.O.NH_4\ (2) \end{matrix}$ wurde in einem Erlenmeyer-Kolben mit einem Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid gut gemischt und an einem trocknen Platze längere Zeit stehen gelassen. Nach kurzer Zeit trat heftige Reaktion ein unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäuregas. Durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr war der Zutritt feuchter Luft zum Reaktionsgemisch verhindert, um nicht bei der vorhandenen ziemlich hohen Temperatur durch das Wasser den enstandenen Chlorester in ortho-Sulfobenzoësäureaethylester überzuführen. Unter öfterem Umschütteln wurde die Reaktion beendet. Das Estersulfochlorid schied sich als farbloses, stark lichtbrechendes Oel ab. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und das abgeschiedene Oel mehrere Male mit Eiswasser ausgewaschen, um das entstandene Ammoniumchlorid und Phosphoroxychlorid zu entfernen, und zwar wäscht man so lange aus, als noch Phosphoroxychlorid durch den Geruch wahrgenommen werden kann Das Oel wird dann mit wasserfreiem Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Estersulfochlorid hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers als farbloses, stark lichtbrechendes Oel und wurde zur nachstehenden Reaktion auf Hydrazinhydrat in ätherischer Lösung benutzt.

Vorgang:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,O\,.\,C_2H_5\ (1)\\ SO_2\,.\,O\,.\,NH_4\ (2)\end{cases} + PCl_5 =$$

$$= POCl_3 + NH_4Cl + C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,O\,.\,C_2H_5\\ SO_2\,.\,Cl.\end{cases}$$

Es mag hier noch erwähnt werden, dass man auch das Estersulfochlorid erhält durch Auflösen des Dichlorides der o-Sulfobenzoësäure, dessen Darstellung später erwähnt wird, in absolutem Aethylalkohol[1].

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthosulfobenzoësäureaethylesterchlorid.

Ein Molekül Estersulfochlorid wurde in aetherischer Lösung allmählich mit einem Molekül Hydrazin in wässriger Lösung (50 %) versetzt. Es trat sofort eine lebhafte Reaktion ein, die durch starkes Abkühlen gemildert werden musste. In der wässrigen Schicht schied sich hierbei ein schwach gelb gefärbtes Oel ab. Nach Beendung der Reaktion wurde das Gemisch mit concentr. Salzsäure versetzt. Hierauf wurde abfiltriert, und der Rückstand so lange mit kaltem Wasser gewaschen, um das vorhandene salzsaure Hydrazin zu entfernen, bis im Filtrat mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr erhalten wurde. Es hinterblieb auf dem Filter ein weisses Pulver, das in Aether schwer löslich war. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert und schied sich beim Erkalten in schönen schwach gelb gefärbten Krystallen ab.

Vorgang:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,O\,.\,C_2H_5\ (1)\\ SO_2\,.\,Cl\qquad\ (2)\end{cases} + NH_2\ \ NH_2 + HCl =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CO\\ SO_2\end{cases}>N - NH_2 + C_2H_5\ \ OH + NH_2\,.\,NH_2\,.\,2\,HCl$$

Die Darstellung des o-Sulfobenzoylhydrazides ist der des Saccharins aus o-Sulfobenzoësäureaethylesterchlorid und Ammoniak vollständig analog.

---

[1] Dohme: Dissert. Baltimore 1889.

Analyse:

0,1629 g Substanz gaben bei 743 mm Druck und 13° C 20,2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH_2$:	Gefunden:
N = 14,14 %	14,18 %

0,2041 g Substanz gaben 0,3188 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
0,1405 g Substanz gaben 0,1675 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>N-NH_2$	Gefunden:
C = 42,42 %	42,59 %
H = 3,03 %	3,28 %
S = 16,16 %	16,37 %.

Das o-Sulfobenzoylhydrazid bildet schwach gelb gefärbte glänzende Krystalle, welche bei 208° schmelzen. Es ist, wie bereits erwähnt, in Aether schwer löslich, unlöslich in Chloroform; in Aceton und Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, ebenso in Wasser. Aus Benzol, in dem es schwerer löslich ist, krystallisiert es in schönen schwach gelb gefärbten, dicken nadelförmigen Krystallen, während es aus verdünntem Alkohol in kleinen, doch wohl ausgebildeten Nadeln ausfällt.

Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reduziert.

Zum Beweise dafür, dass dem o-Sulfobenzoylhydrazide die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH_2$ zukommt, ist von besonderem Interesse sein Verhalten gegen Aldehyde und Ketone:

Einwirkung von Bezaldehyd auf Orthosulfobenzoësäurehydrazid.

Orthosulfobenzoësäurehydrazid wurde in Bechergläschen in viel Wasser durch Erwärmen gelöst und mit einigen Tropfen Benzaldehyd versetzt. Durch Umschütteln trat sofort Reaktion ein unter Abscheidung des entstandenen o-Sulfobenzoylbenzalazins in kleinen Nadeln. Dieselben wurden abfiltriert und

mit Wasser ausgewaschen; hierauf wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH_2+\begin{matrix}O\\H\end{matrix}>C.C_6H_5=H_2O+$$

$$+C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}N-N=HC.C_6H_5$$

0,2016 g Substanz gaben bei 14° C und 748 mm Druck 17,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für Gefunden:

$C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N=CH.C_6H_5$:

$N = 9{,}79\ \%$ . . . . . $9{,}97\ \%$.

Das ortho-Sulfobenzoylbenzalazin bildet farblose Nadeln, die bei 231° C unter Zersetzung schmelzen. Das Azin ist in Aether und Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol löslich

Erwärmt man das Azin mit Salzsäure, so zerlegt es sich in ortho-Sulfobenzoësäure, salzsaures Hydrazin und Benzaldehyd, welch letzteres sich sofort durch seinen charakteristischen Geruch wahrnehmbar macht.

Einwirkung von Furfurol auf ortho-Sulfobenzoylhydrazyd.

Ortho-Sulfobenzeësäurehydrazid wurde in Bechergläschen in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Furfurol versetzt Auch hier trat beim Umschütteln die Reaktion ein, doch viel langsamer als bei der Kondensation des Hydrazydes mit Benzaldehyd. Das Kondensationsprodukt schied sich in stark gelb gefärbten Nadeln ab. Das abfiltrierte und ausgewaschene Produkt ist wie das Benzalazin in Wasser und in Aether unlöslich, dagegen in Alkohol sehr leicht löslich. Es zersetzte sich bei 217°.

Vorgang:

$$C_6H_4\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>N-NH_2+CHO.C_4H_3O=H_2O$$

$$+C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N=CH.C_4H_3O.$$

Durch Erhitzen mit concentr. Salzsäure wurde es wie das ortho-Sulfobenzoylbenzalazin in seine Komponenten zerlegt, und das entstandene Furfurol durch Sesamöl wie folgt nachgewiesen: Eine Probe der Substanz wurde in circa 3 ccm Alkohol gelöst, mit circa 8 ccm concentr. Salzsäure versetzt und einige Zeit gekocht Hierauf wurden zwei Tropfen Sesamöl zugesetzt, die Lösung gut abgekühlt und einige Zeit lebhaft durchgeschüttelt. Die farblose Lösung färbte sich beim Schütteln rot und zeigte so das durch die kochende Salzsäure abgespaltene Furfurol an.

Durch kalte Salzsäure wurde das Kondensationsprodukt nicht gespalten, da nach Zusatz von Sesamöl beim Schütteln die Rotfärbung nicht eintrat.

Einwirkung von Acetophenon auf ortho-Sulfobenzoylhydrazid.

Orthosulfobenzoësäurehydrazid wurde in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Acetophenon versetzt. In der Kälte trat, wie bei allen Kondensationen des Acetophenons mit einem Hydrazid, keine Reaktion ein, weshalb erwärmt wurde. Die farblose Lösung färbte sich gelb und wurde auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte das Kondensationsprodukt in gelb gefärbten Nadeln aus, die aus einem Gemisch von Aether und Alkohol umkrystallisiert wurden.

Vorgang:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH_2 + CO<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}=H_2O$$

$$+ C_6H_4\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N=C<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

Das so erhaltene Kondensationsprodukt, das man mit dem Namen »ortho-Sulfobenzoylphenacetylazin« bezeichnen kann, ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol sehr leicht löslich. In Aether ist es schwerer löslich. Die aus einem Gemisch von Aether und Alkohol ausgefallenen gelb gefärbten dicken Nadeln zeigten den Schmelzpunkt bei 213°.

Durch kalte concentr. Salzsäure nicht angegriffen wurde beim Kochen das Kondensationsprodukt in seine Komponenten

gespalten, wobei das Acetophenon durch seinen charakteristischen Geruch leicht wahrgenommen wurde.

Darstellung von o-Sulfobenzoësäuredichlorid[1].

Ortho-sulfobenzoësaures Kalium oder noch besser Ammonium wurde mit dem doppelten Gewicht sehr fein zerriebenen Phosphorpentachlorids gut gemischt und in einem nicht zu grossen Erlenmeyer-Kolben an einem trocknen Platz stehen gelassen. Nach kurzer Zeit trat die Reaktion von selbst ein, und unter lebhafter Entwicklung von Salzsäuredämpfen erwärmte sich das Gemisch stark. Wegen dieser Erscheinungen muss man den Erlenmeyer-Kolben mit einem durchbohrten Korken, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, gut schliessen, da im anderen Falle ein Theil des entstandenen Dichlorids durch das angezogene Wasser bei der grossen Reaktionswärme in Orthosulfobenzoësäure verwandelt wird. Es bildet sich Dichlorid als schwach gelb gefärbtes schweres Oel. Man überlässt das Reaktionsgemisch so lange sich selbst, als sich noch Salzsäure entwickelt. Hierauf giesst man das Gemisch in Eiswasser und spült den Kolben mit solchem Wasser aus. Unter lebhaftem Zischen und Brodeln zersetzt sich das noch unangegriffene Phosphorpentachlorid in Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Man wäscht das Oel so lange mit Eiswasser aus, als noch Geruch nach Phosphoroxychlorid sich bemerkbar macht. Dann nimmt man das Oel mit wasserfreiem Aether auf und trocknet mit Chlorcalcium, worauf man abfiltriert.

Das Dichlorid krystallisiert aus dem Aether in langen, orthorhombischen Prismen, die aus Aether nochmals umkrystallisiert wurden.

Vorgang:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,OK\ (1) \\ SO_2\,.\,OH\ (2) \end{matrix} + 2\,PCl_5 =$$

$$2\,PO\,Cl_3 + 4\,HCl + C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,.\,Cl \\ SO_2\,Cl \end{matrix}.$$

[1] Dohme, Inaug.-Dissertation, Baltimore 1889.

Das Dichlorid zeigt den Schmelzpunkt 73° C. Es ist sehr leicht löslich in Aether, löslich in Chloroform, Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Mit Wasser erhitzt, zersetzt es sich in o-Sulfobenzoësäure und Salzsäure. In Alkohol löst es sich in der Kälte unter Bildung von Chlorestern der allgemeinen Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot OR \\ SO_2 \cdot Cl, \end{matrix}$ und in der Hitze bildet es Ester der allgemeinen Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot OR \\ SO_2 \cdot OH. \end{matrix}$

Zur Analyse des Dichlorides wurde es mit halogenfreier Natronlauge gekocht, die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das Chlor als Silberchlorid gefüllt.

Analyse: 0,1911 g Substanz ergaben 0,2314 g Ag Cl.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ SO_2 \cdot Cl \end{matrix}$	: 29,70 %:	29,59 %.

Das auf diese Weise dargestellte Dichlorid ist ein Gemenge zweier isanerer Chloride, des symmetrischen Chlorides von der Formel: $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ SO_2 \cdot Cl \end{matrix}$ und des unsymmetrischen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} C \cdot Cl_2 \\ SO_2 \end{matrix} O;$$

bezw. des stabilen und des labilen. Zum weitaus grössten Teil besteht es allerdings aus dem symmetrischen Chloride.

Die Isolierung und Darstellung der einzelnen Chloride ist bereits in der Einleitung angegeben worden. Es mag hier nochmals erwähnt werden, dass jedes einzelne Chlorid auch zugleich im Sinne des anderen reagiert, so dass eine Isolierung der einzelnen Chloride unnötig ist.

Darstellung von o-Sulfobenzoësäuremonochlorid.

Bei der Darstellung des Dichlorides wurde beobachtet, dass aus der ätherischen Lösung des gelben Oeles vor dem Dichlorid in geringer Menge ein Körper in schönen glänzenden Blättchen auskrystallisierte, der den Schmelzpunkt ca. 230° C zeigte. Eine Chlorbestimmung ergab, dass dieser

Körper das Monochlorid der o-Sulfobenzoësäure war. Weil das Dichlorid die Eigenschaft zeigt, bei ziemlich niedriger Temperatur (ca. 20° C) sich mit Wasser in Salzsäure und o-Sulfobenzoësäure zu zersetzen nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ SO_2 \cdot Cl \end{matrix} + 2H_2O = 2HCl + C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot OH \\ SO_2 \cdot OH, \end{matrix}$$

so könnte man annehmen, dass das entstandene Monochlorid ein Zwischenprodukt bei dieser Zersetzung ist und durch Einwirkung der Hälfte Wasser, nämlich nur eines Moleküls, entstanden ist nach der Gleichung.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ SO_2 \cdot Cl \end{matrix} + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot Cl \\ SO_2 \cdot OH \end{matrix} + HCl.$$

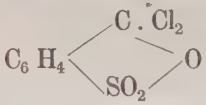
Da aber das Monochlorid auch im Exsikkator und Vakuum, also im vollständig wasserfreien Raume, aus der getrockneten ätherischen Lösung des Dichloridöles entstand, so kann man wohl annehmen, dass das Monchlorid schon bei der Reaktion, der Bildung des Dichlorids, mitentstanden ist.

Zu seiner Darstellung wurden folgende Versuche angestellt: I. 50 g Kaliumsalz der o-Sulfobenzoësäure wurden in einem kleinen Erlenmeyer mit 30 g Phosphoroxychlorid gut gemischt und mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Auch bei dieser Reaktion entwickelten sich grosse Mengen von Salzsäure. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und mit solchem so lange ausgewaschen, als noch Phosphoroxychlorid zu bemerken war. Das Chloridgemenge setzte sich auch hier als schwach gelb gefärbtes Oel ab, in dem ein amoryses Pulver eingebettet war. Es wurde mit absolutem Aether aufgenommen und mit Chlorcalium getrocknet. Nachdem von dem Chlorcalium die ätherische Lösung abfiltriert war, fiel das Monochlorid in schönen glänzenden Blättchen aus, während aus der Mutterlauge sich das Dichlorid, doch in geringer Menge, ausschied. Diese Darstellung gab ca. 15 % Ausbeute.

II. Es wurde ferner das saure Kaliumsalz der o-Sulfobenzoësäure mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler mehrere Stunden im Sandbade lebhaft erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie bei dem Versuche

I behandelt. Diese Darstellung ergab die beste Ausbeute, nämlich ca. 30 %.

III. Es wurden o-sulfobenzoësaures Kalium und Phosphoroxychlorid im geringen Ueberschuss, als das Verhältnis der Molekulargewichte verlangt, gemischt, im Rohr eingeschmolzen und mehrere Stunden auf ca. 140° — 150° C erhitzt. Das Reaktionsgemisch ergab, wie oben behandelt, neben Dichlorid nur geringe Mengen Monochlorid, nämlich nur ca. 7 %. Hier ist wohl nochmals zu bemerken, dass das entstandene Dichlorid ausschliesslich aus dem unsymmetrischen Chlorid:



vom Schmelzpunkt bei 40° C besteht.

Vorgang:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,OH\\SO_2\,.\,OK\end{cases} + PO\,Cl_3 = 2\,C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,OH\\SO_2\,.\,Cl\end{cases} + K\,PO_3 + KCl.$$

Das Monochlorid der o-Sulfobenzoësäure ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, aus welchem es in schönen glänzenden, farblosen Blättchen auskrystallisiert. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und giebt, mit Wasser erhitzt, rein das Dichlorid: o-Sulfobenzoësäure. Charakteristisch sind die Lösungsverhältnisse in Aether. Zuerst ziemlich leicht löslich in Aether, wird es nach jeder Umkrystallisation immer schwerer löslich in demselben. Das mehrmals umkrystallisierte Monochlorid schmilzt bei 230° C.

Analysen: 0,1646 g Substanz gaben 0,1765 g $BaSO_4$
0,2212 g Substanz gaben 0,1455 g AgCl
0,2311 g Substanz gaben 0,3232 g CO_2
und 0,0514 g H_2O.

Berechnet für: $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,Cl\\SO_2\,.\,OH\end{cases}$:	Gefunden:
S = 14,51 % . . .	14,72 %
Cl = 16,10 % . . .	15,92 %
C = 38,09 % . . .	38,14 %
H = 2,27 % . . .	2,47 %

Darstellung von o-Sulfobenzoylphenylhydrazid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH-C_6H_5.$$

1 Molekül o-Sulfobenzoësäuredichlorid wurde in Aether gelöst und allmählich unter Abkühlen mit drei Molekülen Phenylhydrazin, das frisch rektifiziert wurde, versetzt. Unter lebhafter Reaktion bildete sich ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft bald etwas rötlich färbte. Es wurde abgesaugt und der Rückstand mit kaltem Wasser so lange behandelt, bis das Filtrat keine Chlorreaktion — vom entstandenen salzsauren Phenylhydrazin — mehr zeigte. Der zurückgebliebene körnige, rotbraune Niederschlag wurde auf einem Thonteller getrocknet und aus frisch rektifiziertem und getrocknetem Aceton umkrystallisiert. Der Körper schied sich in langen, glänzenden Nadeln aus, die beim Trocknen auf dem Thonteller wie Asbest aussahen und auch ebenso zusammenhielten:

Vorgang: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\ .\ Cl\\SO_2\ .\ Cl\end{matrix} + 3\,C_6H_5\ NH\ .\ NH_2 =$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH\ .\ C_6H_5 + 2\,C_6H_5\ .\ NH\ .\ NH_2\ .\ HCl.$$

Das Hydrazid zeigt den Schmelzpunkt 216° C Es krystallisiert in glänzenden langen Nadeln. In Alkohol, Aceton, Benzol und Methyal ist es leicht löslich, in Aether, Chloroform, Petroläther schwer löslich, unlöslich im Wasser.

Fehling'sche Lösung wird erst beim Erwärmen reduziert.

Analysen: 0,1450 g Substanz gaben 0,1253 g Ba SO_4
0,1530 g Substanz gaben 93188 g CO_2 und
0,0592 g H_2O.
0,1564 g Substanz gaben bei 15° C und 769,5 mm Barometerstand 13,9 ccm N.

Berechnet für: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH\ .\ C_6H_5$:	Gefunden:
S = 11,68 %	11,80 %
C = 56,93 %	56,81 %
H = 3,65 %	3,87 %
N = 10,22 %	10,42 %

Darstellung von o-Sulfobenzoësäureacetylphenylhydrazid.

In einem Erlenmeyer-Kolben wurde o-Sulfobenzoësäurephenylhydrazid mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich ein rötlich gefärbtes, leicht bewegliches Oel, das beim Behandeln mit Aether sich in ein krystallinisches Pulver verwandelte. Dieses Pulver wurde so lange mit Aether ausgewaschen, bis die bei der Reaktion entstandene Essigsäure und das überschüssige Anhydrid entfernt waren.

Vorgang:

$$C_6H_4\begin{<}{CO \atop SO_2}\end{>}N - NH \cdot C_6H_5 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\begin{>}{CO \atop CO}\end{>}O -$$

$$= C_6H_4\begin{<}{CO \atop SO_2}\end{>}N - N(C_2H_3O) \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot COOH.$$

Man erhält so ein weisses krystallinisches Pulver, das den Schmelzpunkt bei 67° C zeigt.

Die Acetylverbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Methylal und Eisessig. Aus allen diesen Lösungsmitteln schied sie sich nicht wieder krystallinisch ab, sondern stets wieder als Oel. Das beim Behandeln mit Aether unter Reiben mit dem Glasstabe das oben erwähnte krystallinische Pulver ergab.

Sie ist unlöslich in Chloroform, Benzol und Aether.

An der Luft wird das Pulver durch Anziehung von Wasser leicht wieder ölig, weshalb man es nur unter Aether oder im Exsikkator aufbewahren kann. Die zu analysierende Substanz wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether wieder gefällt.

Analyse:

0,2508 g Substanz gaben bei 14° C und 751 mm Barometerstand = 17,7 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4\begin{<}{CO \atop SO_2}\end{>}N - N(C_2H_3O) \cdot C_6H_5$	
N = 8,86 %	9,05 %.

Darstellung von o-Sulfobenzoësäurebenzoylphenylhydrazid.

Die Benzoylverbindung wurde nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion hergestellt. Orthosulfobenzoësäurephenylhydrazid wurde in einem grossen Reagircylinder mit Benzoylchlorid und Natronlauge längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Wie bei der Darstellung der Acetylverbindung bildete sich auch hier ein leicht bewegliches Oel, das sich beim Behandeln mit Aether unter Rühren mit einem Glasstabe in ein krystallinisches Pulver verwandelte. Es wurde das schwach rötlich gefärbte Pulver längere Zeit mit wasserfreiem Aether behandelt und ausgewaschen, doch ist es nicht gelungen, es vollständig analysenrein zu erhalten.

Vorgang:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\!>N-NH\,.\,C_6H_5 + C_6H_5\,.\,CO\,Cl =$$

$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\!>N-N\,(C_6H_5\,.\,CO) - C_6H_5 + HCl.$$

Die Benzoylverbindung ist löslich: in Alkohol, Aceton und und Methylal, nicht löslich in Wasser, Aether und Benzol. Wie die Acetylverbindung krystallisiert die Benzoylverbindung nicht wieder aus dem Lösungsmittel, sondern bleibt nach Verdunsten desselben als Oel zurück, das unter Aether durch Reiben mit einem Glasstabe bald wieder krystallinisch wird. Die Benzoylverbindung zeigt den Schmelzpunkt 256° C.

Fehling'sche Lösung wurde erst beim Erhitzen reduziert.

Da die Substanz nicht vollständig rein erhalten wurde, so musste auf ihre Analyse verzichtet werden.

Darstellung von o-Sulfobenzoësäurepikrylphenylhydrazid.

Ein Molekül o-Sulfobenzoësäurephenylhydrazid wurde in einem Erlenmeyerkolben mit einem Molekül Pikrylchlorid, beides in absolutem Alkohol gelöst, mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallysierte die Pikrylverbindung in schönen, gelblich gefärbten, ziemlich breiten Krystallen aus. Abfiltrirt und auf dem Thonteller getrocknet, nahmen die Krystalle eine schwach

rötliche Färbung an. Sie wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH.C_6H_5 + C_6H_2(NO_2)_3.Cl =$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N[C_6H_2NO_2)_3].C_6H_5 + HCl.$$

Das Pikrylphenylhydrazid der o-Sulfobenzoësäure sind gelbroth gefärbte, breite, fast blättrige Krystalle, die bei 190° schmelzen. Sie sind löslich in Alkohol und Aceton, nicht löslich in Wasser und Aether.

Wie die Acetyl- und Benzoylverbindung reduziert es erst beim Erhitzen Fehling'sche Lösung.

Analyse:

0,1683 g Substanz gaben bei 20° C und 764 mm Barometerstand 21,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N[C_6H_2(NO_2)_3]C_6H_5$:	
$N = 14{,}61\ \%$	$14{,}39\ \%$.

Darstellung des Dihydrazides des o-Sulfobenzoësäure.

Ein Molekül o-Sulfobenzoësäuredichlorid wurde mit drei Molekülen Phenylhydrazin, das kurz vorher rektifiziert war, unter Abkühlen und Umrühren langsam versetzt. Unter heftiger Reaktion und lebhafter Erwärmung entstand ein weisser voluminöser Niederschlag. Dieser wurde mit Aether gewaschen, um das bei der Reaktion entstandene Phenylhydrazinhydrochlorid zu entfernen, mit Wasser gekocht.

Hierbei löste sich der ganze Niederschlag auf und beim Erkalten krystallysierte das Dihydrazid in schönen glänzenden, weissen Blättchen aus, während in der Mutterlauge das salzsaure Phenylhydrazin gelöst blieb. Die auskrystallisierten Blättchen wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, um noch die anhaftenden Reste des salzsauren Phenylhydrazins zu entfernen und schliesslich durch Kochen im Wasser nochmals

gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen schmalen Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang:

$$C_6H_4(CO)(SO_2)Cl_2 + 4\,C_6H_5NH.NH_2 =$$
$$= C_6H_4(CO)(SO_2)\,(NH.NH.C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5.NH.NH_2.HCl.$$

Der Schmelzpunkt des Dihydrazides liegt bei 194° C.

Das o-Sulfobenzoësäuredihydrazid ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aceton. Es ist schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther und in kaltem Wasser.

Fehling'sche Lösung wird bereits in der Kälte reduziert.

Die obige Bildungsweise des Dihydrazides der o-Sulfobenzoësäure ist der des Monohydrazides fast vollständig analog und ist von noch nicht festgestellten Bedingungen abhängig. Es gelang nur zweimal, die Verbindung so zu erhalten. Bei jedem anderen Versuche entstand das bereits erwähnte Monohydrazid, während man doch ein symmetrisches Dihydrazid von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.NH.NH.C_6H_5\\SO_2.NH.NH.C_6H_5\end{cases}$$

erwarten konnte.

Analysen:

0,1656 g Substanz gaben 0,0991 g $BaSO^4$.

0,2053 g Substanz gaben bei 12° C und 757 mm Druck = 25,7 ccm Stickstoff.

0,1942 g Substanz gaben bei 12° C und 757 mm Druck = 24,4 ccm Stickstoff.

0,1837 g Substanz gaben 0,4056 g CO_2 und 0,0829 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}C=(NH.NH.C_6H_5)_2:\\O\\SO_2\end{cases}$	Gefunden:	
S = 8,38 %	8,22 %	
	I.	II.
N = 14,66 %	14,49 %	14,74 %
C = 59,95 %	60,21 %	
H = 4,71 %	4,98 %	

Versuch zur Darstellung von

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \,.\, OH \\ SO_2 \,.\, NH \,.\, NH \,.\, C_6H_5 \end{matrix}.$$

Ein Molekül o-Sulfobenzoësäuredichlorid in ätherischer Lösung wurde mit 1 ½ Molekül frisch destilliertem Phenylhydrazin unter Abkühlen langsam versetzt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde mit Wasser behandelt, um das bei der Reaktion entstandene salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen. Der — auf dem Thonteller getrocknete — Rückstand wurde aus Aceton umkrystallisiert. Der erhaltene Körper bildete schöne glänzende, weisse Nadeln, die bei 216° C schmolzen und vollständig die Eigenschaften des bereits beschriebenen Monohydrazydes zeigten. Der entstandene Körper ist demnach das bereits dargestellte:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > N - NH \,.\, C_6H_5.$$

In der abfiltrirten, ätherischen Lauge waren noch Mengen von Dichlorid vorhanden, die sich mithin nicht an der Reaktion beteiligt hatten.

Versuche zur Darstellung von unsymmetrischem Monohydrazid der o-Sulfobenzoësäure.

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO - NH \\ SO_2 - N - C_6H_5 \end{matrix}.$$

I. 12 g o-Sulfobenzoësäuredichlorid wurden in circa 150 ccm Chloroform gelöst und mit 7,2 g salzsaurem Phenylhydrazin mehrere Tage ununterbrochen auf dem Wasserbade lebhaft erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen. Nach beendeter Reaktion wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand mit Aether versetzt, um bei der Umsetzung nicht angegriffenes Dichlorid zu entfernen. Hierauf wurde abfiltriert und der Rückstand mit Wasser so lange ausgewaschen, um unverändertes salzsaures Phenylhydrazin vollständig zu entfernen. Der so gereinigte Rückstand wurde auf einem Thonteller getrocknet und aus Alkohol oder Aceton

umkrystallisiert. Der Körper schied sich in grossen glänzenden, weissen, asbestähnlichen Nadeln aus, die bei 216° C schmolzen. Der entstandene Körper war auch hier das bereits dargestellte Monohydrazid der o-Sulfobenzoësäure:

$$C_6\,H_4 < \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > N - NH \,.\, C_6\,H_5.$$

II. Denselben Erfolg hatte ich, als ich dieselben Ausgangsprodukte in ein Glasrohr einschmolz und mehrere Stunden auf 150° C erhitzte. Auch hier entstand das bereits dargestellte Monohydrazid:

$$C_6\,H_4 < \begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix} > N \,.\, NH \,.\, C_6\,H_5.$$

III. Bei einem weiteren mehrversprechenden Versuch liess ich Natriumphenylhydrazin auf Orthosulfobenzoësäuredichlorid in Benzollösung einwirken. Der Vorgang sollte sich nach folgender Gleichung abspielen:

$$C_6\,H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \,.\, Cl \\ SO_2 \,.\, Cl \end{matrix} \right. + \begin{matrix} H \,.\, N \,.\, H \\ | \\ Na\,N - C_6\,H_5 \end{matrix} = H\,Cl + Na\,Cl + C_6\,H_4 \left\langle \begin{matrix} CO - NH \\ \quad\quad | \\ SO_2 - N - C_6\,H_5. \end{matrix} \right.$$

Das Natriumphenylhydrazin wurde nach der von A. Michaelis angegebenen Methode [1] dargestellt.

40 g o-Sulfobenzoësäuredichlorid wurden in ca. 250 cbcm Benzol gelöst und in einem Rundkolben mit 22 g frisch dargestelltem Natriumphenylhydrazin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde stark gekühlt, da anfangs heftige Erwärmung eintrat. Später wurde das Gemisch noch mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade lebhaft erhitzt, um die Reaktion zu beenden. Nach dem Erkalten wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser behandelt, um das bei der Reaktion entstandene Chlornatrium zu entfernen. Der zurückbleibende schwach braunrot gefärbte Körper wurde auf einem Thonteller getrocknet und hierauf aus Alkohol

[1] Annal. 252, 267.

umkrystallisiert. Das Reaktionsprodukt schied sich in den schönen, asbestähnlichen Nadeln des Monohydrazides mit dem Schmelzpunkt 216° aus. Auch bei dieser Reaktion entstand das bereits beschriebene symmetrische Monohydrazid der Orthosulfobenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-NH\,.\,C_6H_5.$$

Darstellung von o-Sulfobenzoësäurebenzylphenylhydrazid.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N\,(C_6H_5\,.\,CH_2)\,.\,C_6H_5.$$

Darstellung von Benzylphenylhydrazin.

Diese Base wurde zuerst von O. Antrick dargestellt.[1] Er gewann sie, indem er Benzylanilin vermittelst conc. Schwefelsäure und Natriumnitrit in Benzylphenylnitrosoamin:

$$C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,N\,(C_6H_5)\,NO$$

überführte und dieses durch Eisessig und Zinkstaub reduzierte.

Während es aber so nicht rein zu erhalten war, wurde es zuerst von A. Michaelis und Philipps[2]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumphenylhydrazin in reinem Zustande erhalten.

In sehr einfacher Weise und fast in theoretischer Ausbeute erhält man nach G. Minunni[3] das α-Benzylphenylhydrazin durch direkte Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylhydrazin:

$$2C_6H_5\,.\,NH\,.\,NH_2 + C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,Cl =$$
$$= C_6H_5\,N\,(C_6H_5\,.\,CH_2)\,.\,NH_2 + C_6H_5\,.\,NH\,.\,NH_2\,.\,HCl.$$

Dieses Verhalten des Benzylchlorides zu Phenylhydrazin hat darum ein besonderes Interesse, weil es von dem Verhalten

---

[1] Ann. 217, 360.
[2] Ann. 252, 286.
[3] Ber. d. chem. Ges. 1893, Bd. 4 R. 55.

anderer Halogenverbindungen von Alkoholradikalen ganz verschieden ist. Denn es geben bekanntlich Jodaethyl, Bromaethyl u. s. w. mit Phenylhydrazin ein Gemisch von asymmetrischen und symmetrischen, nach den allgemeinen Formeln:

$$C_6 H_5 . NR . NH_2 \text{ und}$$
$$C_6 H_5 . NH . NHR$$

zusammengesetzten Hydrazinen. Diese Methode von Minunni wurde als die einfachste angewandt und zwar auf folgende Weise:

Zwei Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Benzylchlorid wurden in einem Becherglase zusammengemischt. Nach Verlauf einiger Minuten wurde die Flüssigkeit trübe durch Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, wobei starke Erwärmung eintrat. Die Mischung wurde nach und nach dicker und zuletzt breiförmig. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die breiförmige Masse mit heissem Wasser mehrmals ausgezogen, um das salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen. Die freie Base hinterblieb dann als gelblich gefärbtes Oel, das mit Aether aufgenommen wurde. Da auch eventuell überschüssiges Benzylchlorid von dem Aether aufgenommen wurde, so wurde das erhaltene ölige Reaktionsprodukt mit conc. Salzsäure versetzt, wobei sich das Benzylphenylhydrazin als salzsaures Salz abschied. Dieses Salz wurde nun in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit Aether im Scheidetrichter extrahirt, wobei das vorhandene Benzylchlorid in die ätherische Schicht ging. Nach Abtrennung der letzteren wurde die Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei in kurzer Zeit die freie Base als Oel sich wieder abschied. Das so von Benzylchlorid befreite α-Benzylphenylhydrazin wurde hierauf mit Aether aufgenommen und mit festem Aetzkali getrocknet.

Zu einem Molekül o-Sulfobenzoësäuredichlorid wurden allmählig unter guter Abkühlung drei Moleküle Benzylphenylhydrazin zugegeben. Es schied sich sofort ein kleinkrystallinischer weisser Körper ab — salzsaures Benzylphenylhydrazin — dem sich bald ein schwach gelb gefärbter anschloss. Die

Reaktion war viel schwächer als die bei der Darstellung von o-Sulfobenzoësäurephenylhydrazid.

Nach einiger Zeit wurde von dem ausgeschiedenen Niederschlage abfiltriert und dieser so lange mit warmem Wasser behandelt, bis alles salzsaure Benzylphenylhydrazin entfernt war. Es hinterblieb ein gelbgrün gefärbter, harziger Körper, der aus Aceton oder Alkohol unter sehr starken Verlusten umkrystallysiert wurde.

Vorgang:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,Cl\\SO_2\,.\,Cl\end{matrix} + 3\,NH_2\,.\,N\,(C_6H_5\,.\,CH_2)\,.\,C_6H_5 =$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N - N\,(C_6H_5\,.\,CH_2)\,.\,C_6H_5 +$$

$$+ 2\,C_6H_5\,.\,NH\,.\,NH_2\,.\,HCl.$$

Das o-Sulfobenzoësäurebenzylphenylhydrazid krystallisiert in schwach gelbgrün gefärbten tafelartigen Krystallen. Es ist löslich in Alkohol und Aceton, dagegen unlöslich in Aether, Benzol und Wasser. Es zeigt den Schmelzpunkt 102°.

Fehling'sche Lösung wird erst nach langem Erhitzen reduziert.

Analysen:

0,2436 g Substanz gaben bei 18° und 762 mm Druck 16,2 cbcm Stickstoff.

0.2532 g Substanz gaben 0,6108 g CO_2 und 0,1051 g H_2O.

0,2198 g Substanz gaben 0,1428 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N - N\,(C_6H_5\,.\,CH_2)\,.\,C_6H_5$:	Gefunden
N = 7,69 %	7,55 %
C = 65,93 %	65,79 %
H = 4,61 %	4,39 %
S = 8,79 %	8,92 %.

Ein der Benzylverbindung ähnliches Aethylphenylhydrazid der ortho-Sulfobenzoësäure durch Einwirkung von Aethylphenylhydrazin auf ortho-Sulfobenzoësäurechlorid zu erhalten gelang nicht.

Darstellung des Diphenylhydrazides der o-Sulfobenzoësäure.

Darstellung des Diphenylhydrazins.[1]

Das Diphenylhydrazin wurde nach der Methode von E. Fischer dargestellt. Dieser giebt dazu folgende Vorschrift:

»Zu einer gut gekühlten Lösung von 40 Teilen käuflichen Diphenylamin in 200 Teilen Alkohol und 30 Teilen Salzsäure werden allmählig 35 Teile salpetrigsaures Natron (28 % N_2O_3 enthaltend) in conc. wässriger Lösung (2 : 3) unter gutem Umschütteln eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs dunkelgrün, gegen Ende der Operation dunkelbraun und scheidet neben Chlornatrium reichliche Mengen des Nitrosamins in blättrigen Krystallen ab. Durch starke Abkühlung und vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wird auch der Rest des letzteren ziemlich vollständig ausgefällt. Durch Abfiltrieren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhält man eine hellgelbe Krystallmasse, welche nach Entfernung des beigemengten Kochsalzes durch Waschen mit Wasser aus fast reinem Nitrosamin besteht. Zur vollständigen Reinigung des Rohproduktes genügt ein einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Ligroin.

Um das Nitrosamin in die Hydrazinbase umzuwandeln, wird die Lösung des Nitrosamines in der fünffachen Menge Alkoholes mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und Eisessig in kleinen Mengen zugegeben; die hierbei alsbald eintretende Temperaturerhöhung ist durch gute Kühlung des Gefässes zu mässigen. Die heiss vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wird auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure allmählig unter Abkühlung und Umrühren versetzt.

Beim Erkalten scheidet sich das in conc. Salzsäure schwer lösliche Hydrochlorat der Base zum grössten Teile in feinen, blaugefärbten Nadeln aus. Das Salz ist durch nicht unbeträchtliche Mengen Diphenylamin, dessen gleichzeitige Bildung

[1] Ann. 190, 174.

bei der Reduktion des Nitrosamins kaum vollständig vermieden werden kann, verunreinigt. Dasselbe lässt sich leicht entfernen durch Umkrystallisation aus heisser sehr verdünnter Salzsäure, wobei es grösstenteils als Oel zurückbleibt und abfiltriert werden kann.

Aus dem Filtrat wird die Hydrazinbase durch conc. Salzsäure wieder ausgefällt. Das so dargestellte Hydrochlorat ist stets schwach blau gefärbt.

Durch Zersetzung des reinen Hydrochlorates durch Natronlauge erhält man die freie Base als schwach gelb gefärbtes Oel, welches leicht löslich in Aether ist und damit aufgenommen wurde.

Einwirkung des Diphenylhydrazins auf o-Sulfobenzoësäuredichlorid.

Zu einem Molekül o-Sulfobenzoësäuredichlorid in ätherischer Lösung wurden in einem Becherglase allmählig drei Moleküle Diphenylhydrazin, ebenfalls in ätherischer Lösung, zugegeben. Die Reaktion trat unter Erwärmen sofort ein, sodass sie durch Abkühlen gelindert werden musste, und es schied sich zuerst ein schwach blau gefärbter krystallinischer Körper aus — salzsaures Diphenylhydrazin —, dem sich nach kurzer Zeit ein schwach gelb gefärbter Niederschlag anschloss.

Nach Beendigung der Reaktion wurde abfiltrirt und, um das bei der Umsetzung entstandene Hydrochlorat des Diphenylhydrazides zu entfernen, mit Wasser behandelt. Es hinterblieb ein weisser kleinkrystallinischer Körper, der aus Aceton umkrystallisiert wurde.

Vorgang:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}SO_2\,.\,Cl\\CO\,.\,Cl\end{matrix} + 3\,NH_2 - N(C_6H_5)_2 =$$

$$= C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\!>\!N - N(C_6H_5)_2 + 2\,(C_6H_5)_2N - NH_2\,.\,HCl.$$

Das aus Aceton oder Alkohol umkrystallisierte Diphenylhydrazid der o-Sulfobenzoësäure bildet langgestreckte flache, weisse Krystalle, die den Schmelzpunkt 158° C zeigen.

Das o-Sulfobenzoësäurediphenylhydrazid ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Methylal, dagegen unlöslich in Wasser, Aether und Petrolaether.

Analysen:

0,2418 g gaben 0,5758 g CO_2 und 0,0942 g H_2O.

0,2112 g Substanz gaben bei 10° C und 760,5 mm Druck 14,4 cbcm Stickstoff.

0,2206 g Substanz gaben 0,1497 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>N-N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$:	Gefunden:
S: 65,14 %	64,95 %
H: 4,00 %	4,32 %
N: 8,00 %	8,16 %
S: 9,14 %	9,31 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während der Arbeit in reichem Masse zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.